



28

(51) Internationale Patentklassifikation 6:		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/23580	
C07C 69/74, C09K 19/36, 19/20, 19/38, 19/30, C07C 69/76, C07J 9/00, C07C 321/30, 317/14, C08F 220/06	A1	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	4. Juni 1998 (04.06.98)
(21) Internationales Aktenzeichen:	PCT EP97 06289	(81) Bestimmungsstaaten:	AL, AM, AU, AZ, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KG, KR, KZ, LT, LV, MD, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum:	11. November 1997 (11.11.97)		
(30) Prioritätsdaten:	1996 49 056.1 27. November 1996 (27.11.96) DE		
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten außer US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE], D-67056 Ludwigshafen (DE)			
(72) Erfinder: und			
(73) Erfinder/Anmelder (nur für US): ETZBACH, Karl-Heinz [DE/DE], Jean-Gauss-Strasse 46, D-67227 Frankenthal (DE); SIEMENSMFYR, Karl [DE/DE]; Erich-Heckel-Strasse 1, D-67227 Frankenthal (DE); SCHUHMACHER, Peter [DE/DE]; Waldparkdamm 6, D-68163 Mannheim (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, D-67056 Ludwigshafen (DE).			

(54) Title: POLYMERIZABLE OLIGOMESOGENES

(54) Bezeichnung: POLYMERISIERBARE OLIGOMESOGENE

## (57) Abstract

The invention relates to compounds of the general formula (I)  $X[-Y_1-A_1-Y_2-M-Y_3-A_2-Z]_n$  in which X is a silicon free, n-bond central unit, the radicals A<sub>1</sub> and A<sub>2</sub> are, independently of one another, a direct bond or a spacer; the radicals Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> and Y<sub>3</sub> are, independently of one another, a direct bond, O, S, CO, OCO, COO, OOCO, (a), (b), COS or SCO, M is a mesogene group; Z is a polymerizable group; n is a number between 2 and 6 inclusive, R is hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, and the combination of M-Y<sub>1</sub>-A<sub>2</sub>-Z can represent a cholesterol radical. These compounds are suitable as orientation layers for liquid crystal materials, as photolinkable adhesives, as monomers for the production of chirally dopable polymerizable liquid crystal systems, as matrix monomers for polymer-dispersed displays, or as a basic material for polymerizable liquid crystal materials for optical elements, like polarizers, retardation plates or lenses.

## (57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Verbindungen der allgemeinen Formel I  $X[-Y_1-A_1-Y_2-M-Y_3-A_2-Z]_n$ , in der X eine siliziumfreie, n-bindige Zentraleinheit, die Reste A<sub>1</sub> und A<sub>2</sub> unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder einen Spacer, die Reste Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> und Y<sub>3</sub> unabhängig voneinander eine direkte Bindung, O, S, CO, OCO, COO, OOCO, (a), (b), COS oder SCO, M eine mesogene Gruppe, Z eine polymerisierbare Gruppe und n eine Zahl von 2 bis 6 bedeuten, wobei R Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl ist und die Kombination von M-Y<sub>1</sub>-A<sub>2</sub>-Z einen Cholesterol-Rest darstellen kann. Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich als Orientierungsschichten für flüssigkristalliner Elastomere, als Monomere zur Herstellung flüssigkristalliner Netzwerke, als Basismaterial zur Herstellung



**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Ganuon	LV	Lettland	SZ	Swarzland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BI	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Türkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Iceland	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Uzbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	SG	Singapur	YU	Yugoslawien

DE	Deutschland	IL	El Salvador	SD	Sudan
DK	Dänemark	IK	Indien	SE	Schweden
EE	Eestland	LR	Libera	SG	Singapur

polymerisierbare Oligomesogene

## Beschreibung

5 Wie für formanisotrope Medien bekannt, können beim Erwärmen flüssigkristalline Phasen, sogenannte Mesophasen, auftreten. Die einzelnen Phasen unterscheiden sich durch die räumliche Anordnung der Molekülschwerpunkte einerseits sowie durch die Molekulärordnung hinsichtlich der Langsachsen andererseits (G.W. Gray, P.A. Winsor, *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, Ellis Horwood Limited, Chichester 1974). Die nematisch flüssigkristalline Phase zeichnet sich dadurch aus, daß lediglich eine Orientierungsfernordnung durch Parallelalagerung der Molekullangsachsen existiert.

10 Unter der Voraussetzung, daß die die nematische Phase aufbauenden Moleküle chiral sind, entsteht eine sogenannte cholesterische Phase, bei der die Langsachsen der Moleküle eine zu ihnen senkrechte, helixartige Überstruktur ausbilden (H. Baessler, Festkörperprobleme XI, 1971). Der chirale Molekülteil kann sowohl

15 im flüssigkristallinen Molekül selbst vorhanden sein als auch als Dotierstoff zur nematischen Phase gegeben werden, wobei die cholesterische Phase induziert wird. Dieses Phänomen wurde zuerst an Cholesterolderivaten untersucht (z.B. H. Baessler, M.M. Labes, J. Chem. Phys., 52, 631 (1970); H. Baessler, T.M. Laronge, J. Chem. Phys., 51, 799 (1969); H. Finkelmann, H. Stegemeyer, Z. Naturforschg. 28a, 799 (1973); H. Stegemeyer, K.J. Mainusch, Naturwiss., 58, 599 (1971), H. Finkelmann, H. Stegemeyer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 78, 869 (1974)).

20 Die cholesterische Phase hat bemerkenswerte optische Eigenschaften: eine hohe optische Rotation sowie einen ausgeprägten Zirkulardichroismus, der durch Selektivreflexion von zirkular polarisiertem Licht innerhalb der cholesterischen Schicht entsteht. Die je nach Blickwinkel unterschiedlich erscheinenden

25 Farben sind abhängig von der Ganghöhe der helixartigen Überstruktur, die ihrerseits vom Verdrillungsvermögen der chiralen Komponente abhängt. Dabei kann insbesondere durch Änderung der Konzentration eines chiralen Dotierstoffes die Ganghöhe und damit der Wellenlangenbereich des selektiv reflektierten Lichtes einer

30 cholesterischen Schicht variiert werden. Solche cholesterischen Systeme bieten für eine praktische Anwendung interessante Möglichkeiten. So kann durch Einbau chiraler Molekulteile in

Komponente dann aber nicht mehr verändert werden kann. In Gallie, M., Laus, A., Anselon, Makromol. Chemie, 129, 1986, durch

- Zumischen von nichtvernetzbaren chiralen Verbindungen zu nematischen Acrylsäureestern kann durch Photovernetzung ein farbiges Polymer hergestellt werden, welches noch hohe Anteile löslicher Komponenten enthält (I. Heyndriks, D.J. Broer, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 261, 113 (1991)). Weiterhin kann durch statistische Hydro-silylierung von Gemischen aus Cholesterolderivaten und acrylat-haltigen Mesogenen mit definierten zyklischen Siloxanen und anschließende Photopolymerisation ein cholesterisches Netzwerk gewonnen werden, bei dem die chirale Komponente einen Anteil von 10 bis zu 50 % an dem eingesetzten Material haben kann; diese Polymerisate enthalten jedoch noch deutliche Mengen löslicher Anteile (F.H. Krauzer, R. Maurer, Ch. Müller-Rees, J. Stohrer, Vortrag Nr. 7, 32. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, Freiburg, 1993).
- 15 In der Anmeldung DE-OS-35 35 547 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem eine Mischung Cholesterinhaltiger Monoacrylate über eine Photovernetzung zu cholesterischen Schichten verarbeitet werden kann. Allerdings beträgt der Gesamtanteil der chiralen Komponente 20 in der Mischung ca. 94 %. Als reines Seitenkettenpolymer ist ein solches Material zwar mechanisch nicht sehr stabil, eine Erhöhung der Stabilität kann aber durch hochvernetzende Verdünnungsmittel erreicht werden.
- 25 Neben oben beschriebenen nematischen und cholesterischen Netzwerken sind auch smektische Netzwerke bekannt, welche insbesondere durch Photopolymerisation/Photovernetzung von smektisch flüssigkristallinen Materialien in der smektisch flüssigkristallinen Phase hergestellt werden. Die hierfür verwendeten 30 Materialien sind in der Regel symmetrische, flüssigkristalline Bisacrylate, wie sie z.B. D.J. Broer und R.A.M. Hikmet, Makromol. Chem., 199, 3201-3215 (1989) beschrieben haben. Diese Materialien weisen aber sehr hohe Klartemperaturen von > 120°C auf, so daß die Gefahr einer thermischen Polymerisation gegeben ist. Durch 35 Zumischen chiraler Materialien können beim Vorliegen einer S<sub>n</sub>-Phase piezoelektrische Eigenschaften erzielt werden (R.A.M. Hikmet, Macromolecules 15, S. 5759, 1992).

Die Erfindung betrifft nun Strukturen der allgemeinen Formel I

40



I.

## 3

A<sub>1</sub> und A<sub>2</sub> unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder einen Spacer, die Reste

Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> und Y<sub>3</sub> unabhängig voneinander eine direkte Bindung, O, S,  
5 CO, OCC, COC, OCOC,



10 M eine mesogene Gruppe,

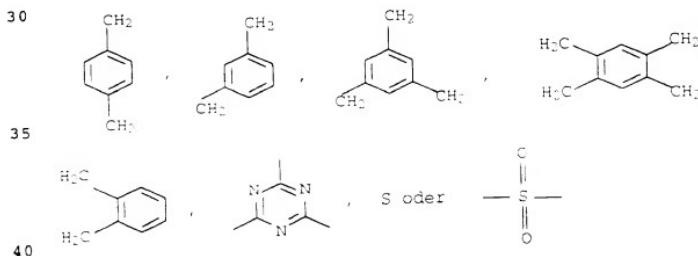
Z eine polymerisierbare Gruppe und

15 n eine Zahl von 2 bis 6 bedeuten, wobei

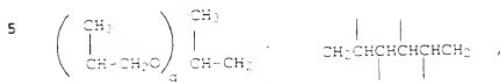
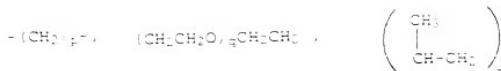
R Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Alkyl ist und die Kombination von M-Y<sub>1</sub>-A<sub>2</sub>-Z einen Cholesterol-Rest darstellen kann.

20 Reste X können aliphatisch, aromatisch oder cycloaliphatisch sein und zudem Heteroatome enthalten. Außerdem kommen zweibindige Elemente und Gruppen wie O, S, SO<sub>2</sub> oder CO in Betracht.

25 Für X sind insbesondere C<sub>2</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkylen-, -Alkenylen- oder -Alkinylene-Reste, die noch durch O, S oder NR ein- oder mehrfach unterbrochen sein können, Phenylen, Benzylen oder Cyclohexylen sowie Reste der Formeln



4



wobei

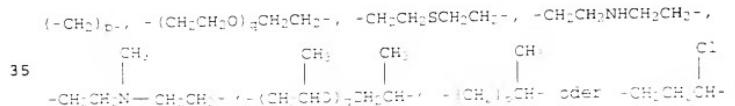
15      p      die Zahlen 2 bis 12,

q      die Zahlen 1 bis 3 und

20 r      die Zahlen 1 bis 6 bedeuten.

Als Spacer können alle für diesen Zweck bekannten Gruppen verwendet werden; üblicherweise sind die Spacer über Ester- oder Ethergruppen oder eine direkte Bindung mit X verknüpft. Die 25 Spacer enthalten in der Regel 2 bis 30, vorzugsweise 2 bis 12 und insbesondere 6 bis 12 C-Atome und können in der Kette z.B. durch O, S, NH oder NCH<sub>3</sub> unterbrochen sein. Als Substituenten für die Spacerkette kommen dabei noch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Methyl oder Ethyl in Betracht.

30      Repräsentative Spacer sind beispielsweise:



wobei

40 p und q die angegebene Bedeutung haben.

Ein weiterer möglicher Spacer besteht aus COO, CGO und GOOC

Als Reste M können wiederum die bekannten mesogenen Gruppen verwendet werden. Insbesondere kommen aromatische oder heteroaromatische Gruppen enthaltende Reste in Betracht. Die mesogenen Reste entsprechen insbesondere der Formel II

5

 $(-T-Y)_s-T$ 

II,

in der die Reste

10 T unabhängig voneinander Cycloalkylen- oder Heterocycloalkylenrest, ein Aromat oder Heteroaromat.

y: unabhängig voneinander O, COO, OCO, CH<sub>2</sub>O, OCH<sub>2</sub>, CH=N oder N=CH oder eine direkte Bindung und

15

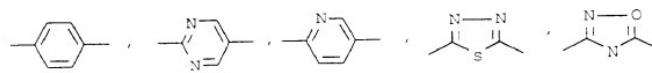
s 1 bis 3 sind.

Vorzugsweise ist s 1 oder 2.

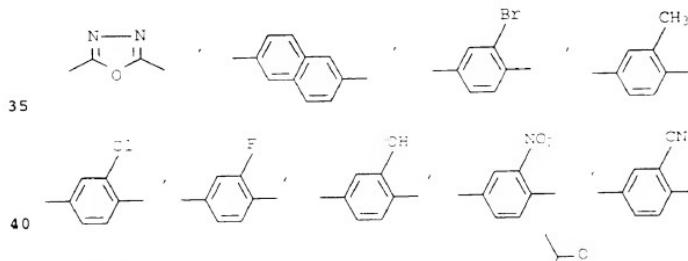
20 Y<sup>1</sup> ist vorzugsweise -COO-, -OCO- oder eine direkte Bindung.

Die Reste T sind in der Regel aromatisch carbocyclische oder heterocyclische, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy oder Nitro substituierte Ringsysteme, die z.B. folgenden Grundstrukturen entsprechen:

30

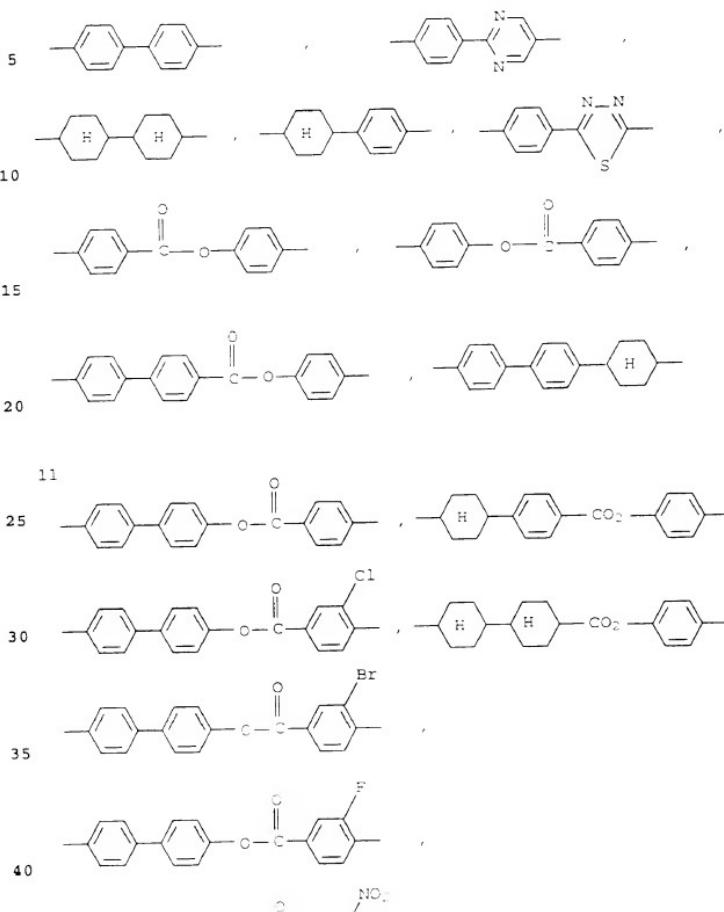


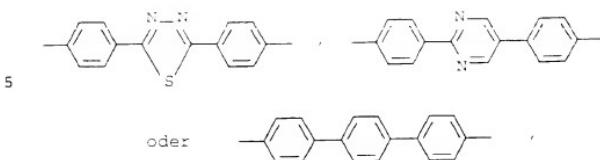
35



45

Besonders bevorzugt sind als mesogene Gruppen M z.B.:





Bevorzugte Gruppen Z sind solche, die durch einen photochemischen Initiierungsschritt polymerisiert werden können, also insbesondere Gruppen der Struktur:  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CCl}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$  oder 15  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Ph})-$ . Bevorzugt sind  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CCl}-$  und  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ , wobei  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  und  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$  besonders bevorzugt sind.

Prinzipielle Herstellungsmethoden für die Verbindungen der Formel I sind aus der Literatur bekannt, beispielsweise sei die Umsetzung mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) zur Herstellung von 20 Estern genannt. Einzelheiten der Umsetzungen können den Beispielen entnommen werden, in denen sich Angaben über Teile und Prozente, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht beziehen.

25 Die Verbindungen der Formel I sind flüssigkristallin und können in Abhängigkeit von der Struktur smektische, nematische oder cholesterische Phasen ausbilden. Sie sind für alle Zwecke geeignet, bei denen man üblicherweise flüssigkristalline Verbindungen verwendet.

30 Die erfindungsgemäßen Verbindungen nehmen eine Zwischenstellung zwischen niedermolekularen und polymeren flüssigkristallinen Verbindungen ein. Sie sind im Gegensatz zu den Polymeren reproduzierbar herzustellen, weisen weitgehend einheitliche Strukturen 35 auf und haben trotzdem Viskositäten wie die Polymeren.

40 Zur Einstellung gewünschter Eigenschaften kann es zweckmäßig sein, Mischungen von Verbindungen der Formel I oder Mischungen mit anderen Flüssigkeiten zu verwenden, wobei diese Mischungen in situ oder durch mechanisches Mischen hergestellt werden können.

\* \* \* \* \*  
 Die erfindungsgemäßen Verbindungen können als Basismaterial zur Herstellung von kristallinen Netzwerken, als Basismaterial zur Herstellung von mineral dotierten polymerisierbaren Flüssigkristallsystemen, als

polymerisierbare Matrixmonomere für polymer dispergierte Displays oder als Basismaterial für polymerisierbare, flüssigkristalline Materialien für optische Bauelemente, wie Polarisatoren, Verzögerungsplatten oder Linsen. Weiterhin sind sie in Kombination mit 5 niedermolekularen, polymerisierbaren flüssigkristallinen Verbindungen als Filmbildner geeignet.

Die Schmelztemperaturen im Beispielseitl wurden polarisations- mikroskopisch aufgenommen. Die Temperaturkontrolle erfolgte in 10 einem Mettler Mikroskopheiztisch FP80/82.

15

20

25

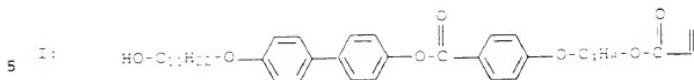
30

35

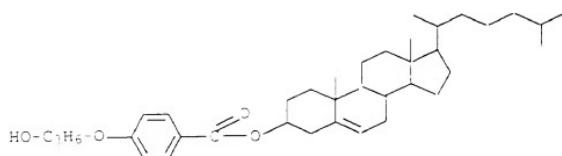
40

45

m, Dm, e

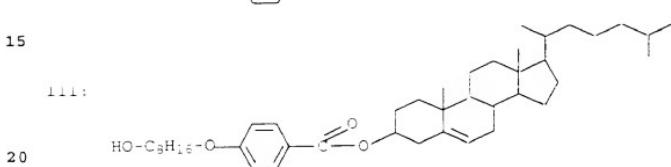


10 *III*

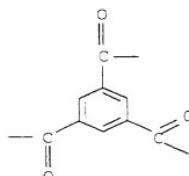


15

3

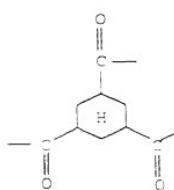


25 TV.



30

11



40

\* - - - und \*\*\* sind Meisterschaften und \*\* Tertiärsiechen.

## Beispiel 1

Zu einer Lösung von 0,903 g (0,0015 mol) I, 0,846 g (0,0015 mol) II und 0,32 g Pyridin in 30 ml Toluol wird bei 60°C 1 ml einer 5 Lösung von 13,6 g (0,05 mol) 1,3,5-Cyclohexantricarbonsäurechlorid in 50 ml absolutem Toluol zugegeben. Die Lösung wird eine Stunde bei 60°C gerührt. Nach dem Führen über Nacht bei Raumtemperatur werden 50 ml Wasser zugegeben und es wird mit 15 %iger Salzsäure neutralisiert. Die organische Phase wird abgetrennt, 10 mit Wasser gewaschen, anschließend mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Die weitere Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (Kieselgel 60, Toluol/Essigester 3:1).

Ausbeute: 1,45 g Phasenverhalten: n° polymerisiert

15

Analog Beispiel 1 wurden die Verbindungen der folgenden Tabelle hergestellt:

Bsp.	Mesogen 1	Mesogen 2	Mengenverhältnis	Zentral-einheit	Phasenverhalten
20	I	II	1:1	IV	x 66 n° polymerisiert
25	I	III	1:1	V	n° polymerisiert
30	I	III	1:1	IV	n° polymerisiert
5	I	II	3:2	V	G s 96 n° 130 polymerisiert
6	I	II	3:2	IV	x 96 n° polymerisiert
7	I	III	3:2	V	x 68 n° polymerisiert
8	I	III	3:2	IV	x 38-42 n° polymerisiert

35 x bedeutet: nicht identifizierte Phase

G bedeutet: Glasszustand

s bedeutet: smektische Phase

n oder n° bedeutet: nematische bzw. chirale-nematische Phase

i bedeutet: isotrope Phase

40 K bedeutet: kristallin

Alle übrigen Verbindungen zeigten bei erhöhter Temperatur ein Polyme-

## Beispiel 9

0,66 g (0,001 mol) Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäureanhydrid und 3,8 g II werden in 15 ml DMF suspendiert und 8 h bei 110°C gerührt. Das Reaktionsprodukt wird durch Eingießen in Wasser gefällt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 50°C im Vakuum getrocknet. Anschließend wird aus Ethanol/Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 2,7 g      Festpunkt: 170-215°C.

10

1,43 g (0,001 mol) des so erhaltenen Reaktionsproduktes, 1,2 g (0,002 mol) I und 0,03 g (0,00022 mol) Pyrrolidinopyridin werden in 40 ml Methylchlorid gelöst. Bei 15°C werden anschließend 0,45 g (0,0022 mol) Dicyclohexylcarbodiimid zugegeben und es wird 15 über Nacht bei Raumtemperatur geruhrt. Die Lösung wird abfiltriert, eingeeignet und der ausgefallene Rückstand über Kieselgel 60 mit Toluol/Eisessig 3:1 chromatografiert.

Ausbeute: 1 g      Phasenverhalten: x 46-70 n° 160-180 i

20

## Beispiel 10

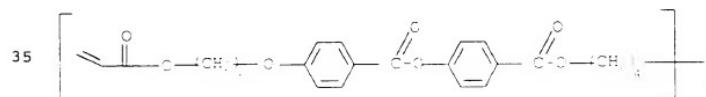
Analog Beispiel 9 wurden die isomeren Verbindungen hergestellt, bei denen Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäureanhydrid zuerst mit III 25 und dann mit I verestert wurde.

Ausbeute: 500 mg      Phasenverhalten: K 61-70 n° 168-186 i

## Beispiel 11

30

## Herstellung von



114 g (0,5 mol) 4-Benzyloxybenzoësäurechlorid werden in einer 40 Mischung aus 150 ml absolutem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 9,6 g Pyridin gelöst. Dann werden 7,3 g (0,55 mol) 1,8-Octandiol bei 10 bis 15°C eingesetzt und es wird über Nacht gerührt. Das Reaktionsprodukt wird

## 12

Ausbeute: 25,1 g (= 82,7 % d. Theorie)  
Schmelzpunkt: 90-91°C

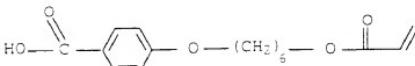
24,9 g (0,044 mol) des Reaktionsproduktes werden in einem Gemisch 5 aus 150 ml Toluol und 100 ml Ethanol gelöst und mit 5,1 g Raney Nickel versetzt. Unter starkem Rühren wird dann 1,5 h bei 45 bis 50°C hydriert. Die H<sub>2</sub> Aufnahme betrug 2,1 l unter Normaldruck. Das Reaktionsprodukt wird vom Kontakt getrennt und abfiltriert. Eine weitere Reinigung war nicht notwendig.

## 10

Ausbeute: 16,8 g (= 98,9 % d. Theorie)  
Schmelzpunkt: 182-183°C

0,97 g (0,0025 mol) der so erhaltenen Verbindung, 0,1 g  
15 Pyrrolidinopyridin sowie 1,53 g der Verbindung der Formel

## 20



werden in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend wird bei 5 bis 10°C eine Lösung von 1,5 g Dicyclohexylcarbodiimid in 5 ml Tetrahydrofuran zugegeben und es wird 4 h bei 50°C und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Ausgefallener Feststoff wird abfiltriert und die Lösung eingeeengt. Der Rückstand wird saulenchromatografisch gereinigt (Kieselgel 60 / Toluol-Eisessig 3:1).

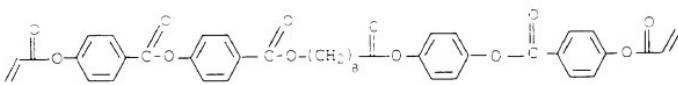
30 Ausbeute: 0,45 g Phasenverhalten: K 77-82 n polymerisiert

Analog können die folgenden Verbindungen hergestellt werden:

## Beispiel 12

## 35

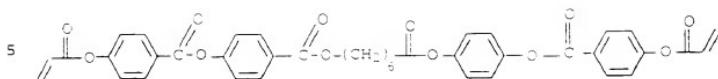
## 40



Ergebnisse siehe Tab. 115-144

13

Beispiel 13



Phasenverhalten: K 148

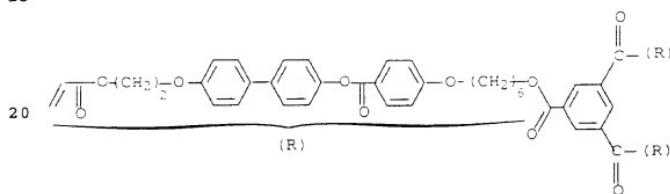
n 185 i

10

Analog Beispiel 1 können auch die folgenden Verbindungen hergestellt werden:

Beispiel 14

15

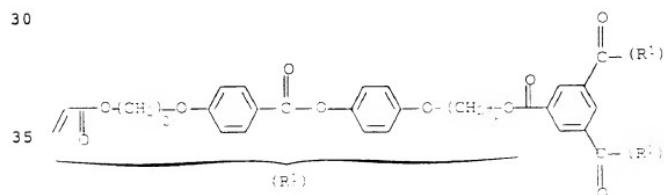


25

Phasenverhalten: K 86 n → polymerisiert

Beispiel 15

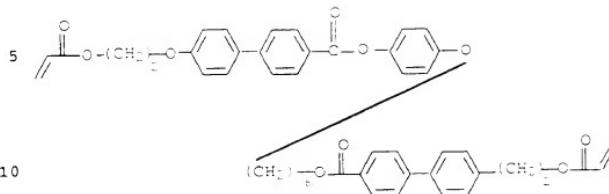
30



40 Phasenverhalten: K 100 n → polymerisiert

14

Beispiel 16



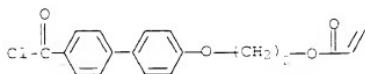
4,2 g (0,02 mol) der Verbindung der Formel

15



20 werden in 50 ml Tetrahydrofuran und 1,58 ml Pyridin gelöst. Zu dieser Lösung werden 6,77 g (0,04 mol) der Verbindung der Formel

25



30 gegeben und es wird über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in mit HCl angesäuertes Wasser gegossen und der Feststoff abfiltriert. Der Feststoff wird in Methyl-tertiärbutylether aufgenommen und die so erhaltene organische Phase mehrfach mit Wasser ausgeschüttelt. Der nach dem Einengen erhaltene Feststoff wird  
35 aus Ethanol/Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 3,45 g

Phasenverhalten: K 133 n → polymerisiert

40 Beispiel 17

41 1 g 1,4-4,4'-oxydiphenoxysäuremethylester und 2,6 g

42 chlorid innerhalb von 2 h bei Raumtemperatur zugegeben. Dann wird 1 h unter Rückfluß erhitzt und 48 h bei Raumtemperatur ge-

15

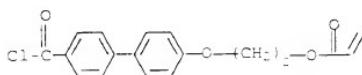
ruhrt. Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt und mit Methylenchlorid gewaschen, anschließend in Wasser aufgenommen und 1 h ausgekocht. Nach dem Abkuhlen wird das Produkt abfiltriert und getrocknet.

5

Ausbeute: 11,8 g Schmelzpunkt: 170-172°C

5,01 g (0,015 mol) der so hergestellten Verbindung werden in 50 ml Methylenchlorid und 2,61 g (0,033 mol) Pyridin gelöst. Zu 10 dieser Lösung werden 10,65 g (0,033 mol) der Verbindung der Formel

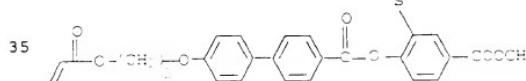
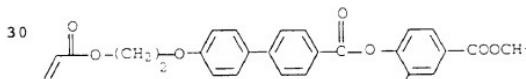
15



20 gelöst in 20 ml Methylenchlorid gegeben, dann wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch auf Wasser gegeben, der ausgefallene Feststoff abgesaugt und chromatografisch gereinigt (Kieselgel 60; Toluol/THF 3:1)

25 Ausbeute: 9,45 g K 159 → polymerisiert

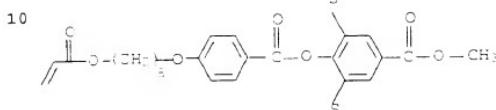
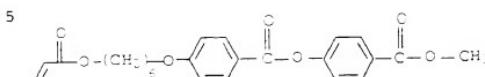
Die Verbindung entspricht der Formel



40

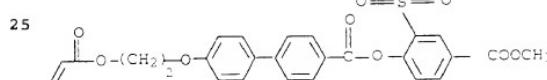
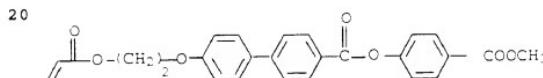
## Beispiel 18

Analog Beispiel 17 wird auch die Verbindung der Formel

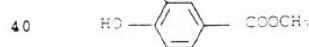
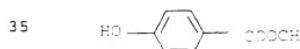


15 hergestellt. Sie polymerisiert beim Erwärmen.

## Beispiel 19



30 4,34 g (0,015 mol) der Verbindung der Formel



17

Dann wird 1 h bei 100°C geruhrt. Nach dem Abkühlen wird das Produkt durch Eingießen in Wasser gefällt, abgesaugt, mehrfach mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 50°C getrocknet.

5 Ausbeute: 4,5 g Schmelzpunkt 310-221°C

Bei weiterer Umsetzung der so erhaltenen Verbindung analog Beispiel 17 wird obige erhalten.

10 Ausbeute: 2,75 g

K 199 polymerisiert beim Übergang in die flüssigkristalline Phase.

15

20

25

30

35

40

## Patentansprüche

## 1. Verbindungen der allgemeinen Formel I

5



in der

10 X eine siliziumfreie, n-bindige Zentraleinheit, die Reste

A<sub>1</sub> und A<sub>2</sub>  
unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder einen  
Spacer, die Reste

15

Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> und Y<sub>3</sub>  
unabhängig voneinander eine direkte Bindung, O, S, CO,  
OCO, COO, OCOO,

20



25

M eine mesogene Gruppe,

Z eine polymerisierbare Gruppe und

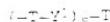
n eine Zahl von 2 bis 6 bedeuten, wobei

30 R Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl ist und die Kombination  
von M-Y<sub>3</sub>-A<sub>2</sub>-Z einen Cholesterol-Rest darstellen kann.

## 2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, bei denen

35 X ein aliphatischer, aromatischer oder cycloaliphatischer  
Rest oder C, S, SO<sub>2</sub> oder CO ist.3. Verbindungen gemäß Anspruch 1, bei denen M ein Rest der  
Formel

40



19

$\gamma$ : unabhängig voneinander C, CCO, CCO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>O, CCH<sub>3</sub>, CH=N oder N=CH oder eine direkte Bindung und

s 1 bis 3 sind.

5

4. Verbindungen gemäß Anspruch 1, bei denen  $\beta$  ein Rest der Formel

CH<sub>2</sub>=CH, CH<sub>2</sub>=CCl oder CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)

10

ist.

15

5. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 als Orientierungsschichten für flüssigkristalline Materialien, als photovernetzbare Kleber, als Monomere zur Herstellung flüssigkristalliner Netzwerke, als Basismaterial zur Herstellung von chiral dotierbaren polymerisierbaren Flüssigkristallsystemen, als polymerisierbare Matrixmonomere für polymer dispergierte Displays oder als Basismaterial für polymerisierbare, 20 flüssigkristalline Materialien für optische Bauelemente, wie Polarisatoren, Verzögerungsplatten oder Linsen oder in Kombination mit niedermolekularen, polymerisierbaren flüssig-kristallinen Verbindungen als Filmbildner.

25

30

35

40

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Appl. No.  
PCT/EP 97/06289

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6	C07C69/74	C09K19/36	C09K19/20	C09K19/38	C09K19/30
	C07C69/76	C07J9/00	C07C321/30	C07C317/14	C08F220/06

According to International Patent Classification (IPC), or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched: classification system followed by classification symbols

IPC 6 C07C C09K C07J C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GALLI G ET AL: "Synthesis and thermotropic properties of new mesogenic diacrylate monomers" MAKROMOL. CHEM. (MAZEAK.0025116X).86; VOL.187 (2); PP. 289-96. UNIV. PISA;DIP. CHIM. CHIM. IND.; PISA; 56100; ITALY (IT). XP002059779 cited in the application see page 3544, compound of the formula 6 ---	1-5
X	WO 95 16007 A (BASF AG) 15 June 1995 see the whole document ---	1-5
X	EP 0 700 981 A (F. HOFFMANN-LA ROCHE AG) 13 March 1996 see the whole document ---	1-5

 Further documents are listed in the continuation of box D Patent family members are listed in annex

\* Special categories of cited documents

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*B\* earlier document but published on or after the international filing date

\*C\* document which may throw doubts on novelty (claims) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*D\* document referring to an oral disclosure, i.e. exhibition or other means

\*E\* document published prior to the international filing date but later than the priority date

\*F\* later document published after the international filing date of priority date and not in conflict with the disclosure but used to understand the principle or the way underlying the claimed invention

\*G\* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*H\* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

\*I\* document matter of the same subject-matter

Name and address of the ISA

Name and address of the ISA	4, rue des Martyrs
European Patent Office, P.B. 8042 Patentushof	75340 Paris Cedex 07, France
Postfach 8042	Telex 205 555 EPAT FR
8042 Munich 2, Federal Republic of Germany	Fax 33 3 21 55 55 55

4, rue des Martyrs

75340 Paris Cedex 07

France

Telex 205 555 EPAT FR

Fax 33 3 21 55 55 55

Date of mailing

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte  
onal Application No  
PCT/EP 97 06289

## C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document with indication where appropriate of the relevant passages	Relevant to claim No
Y	WO 95 22586 A (BASF AG) 24 August 1995 see the whole document ----	1-5
Y	WO 95 08604 A (BASF AG) 30 March 1995 see the whole document ----	1-5
Y	GB 2 182 662 A (VEB WERK FÜR FERNSEHELEKTRONIK ) 20 May 1987 see the whole document ----	1-5
Y	R.A.M. HIKMET: "Piezoelectric networks obtained by photopolymerization of liquid crystal molecules" MACROMOLECULES., vol. 25, no. 21, 1992, EASTON US, pages 5759-5764, XP002059780 cited in the application see the whole document ----	1-5
P,X	EP 0 754 675 A (IVOCLAR AG) 22 January 1997 see the whole document ----	1-5
P,X	DE 195 20 704 A (BASF AG) 12 December 1996 see the whole document ----	1-5

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 97 06289

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family members	Publication date
WO 9516007 A	15-06-95	DE 4342280 A CN 1141645 A EP 0739403 A JP 9506088 T	14-06-95 22-01-97 30-10-96 17-06-97
EP 700981 A	13-03-96	CN 1129245 A JP 8104870 A SG 38876 A US 5593617 A	21-08-96 33-04-96 17-04-97 14-01-97
WO 9522586 A	24-08-95	DE 4405316 A	24-08-95
WO 9508604 A	30-03-95	DE 4332733 A CN 1134168 A EP 0720641 A JP 9504788 T	30-03-95 23-10-96 10-07-96 13-05-97
GB 2182662 A	20-05-87	CH 673032 A DE 3635584 A JP 62115082 A	31-01-90 14-05-87 26-05-87
EP 754675 A	22-01-97	DE 19525941 A AU 6057796 A CA 2181507 A JP 9031016 A	23-01-97 23-01-97 19-01-97 04-02-97
DE 19520704 A	12-12-96	EP 0750029 A JP 9020781 A	27-12-96 21-01-97

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte dyrkes Aktenzeichen  
PCT/EP 97/06289

A KLASSEFIZIERTUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 007C69/74 009K19/36 009K19/20 009K19/38 009K19/30  
007C69/76 007J19/00 007C321/30 007C317/14 008F220/06

As per our analysis, the following factors are likely to influence the growth of the market.

### **3. BEGRENZTE GEBIETE**

© 2014 Pearson Education, Inc. All rights reserved. May not be copied, scanned, or duplicated, in whole or in part.

Rechnerischer Mindestpräzision: IP-Assoziationsysteme

Recherchierte aber nicht zum Mindestmaßstab denkrechte veröffentlicht wurden, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen.

Während der internationale Recherche eingesetzte elektronische Datenbank, Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe:

#### **C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GALLI G ET AL: "Synthesis and thermotropic properties of new mesogenic diacrylate monomers" MAKROMOL. CHEM. (MACEAK,0025116X):86; VOL.187 (2); PP.289-96, UNIV. PISA;DIP. CHIM. CHIM. IND.: PISA; 56100; ITALY (IT). XP002059779 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3544, Verbindung der Formel 6 ---	1-5
X	WO 95 16007 A (BASF AG) 15.Juni 1995 siehe das ganze Dokument ---	1-5
X	EP 0 700 981 A (F. HOFFMANN-LA ROCHE AG) 13.März 1996 siehe das ganze Dokument ---	1-5

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.

Sione Apanga Patengam (e)

#### Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

4 - Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist.

E- alteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internetchancen-Anmelde datum veröffentlicht werden ist.

„Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelschweren zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt.“

soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist ausgeführt)

D) Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung  
eine Benützung einer Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht  
D) Veröffentlichung, die sich auf eine offizielle Anmeldung oder nach

T<sup>1</sup> Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelbedatum oder dem Prioritydatum veröffentlicht worden ist und mit der

XII) Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung Anmeldung nicht kollidiert sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist.

Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindender Tätigkeit beruhend betrachtet werden

— kann nicht als auf erfindender Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann haneliegend ist.

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 97 06289

## C.Fortsetzung): ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der "Berichtskommanden Zeile"	Betr. Anschlussnr.
Y	WO 95 22586 A (BASF AG) 24.August 1995 siehe das ganze Dokument ----	1-5
Y	WO 95 08604 A (BASF AG) 30.März 1995 siehe das ganze Dokument ----	1-5
Y	GB 2 182 662 A (VEB WERK FÜR FERNSEHELEKTRONIK ) 20.Mai 1987 siehe das ganze Dokument ----	1-5
Y	R.A.M. HIKMET "Piezoelectric networks obtained by photopolymerization of liquid crystal molecules" MACROMOLECULES.. Bd. 25. Nr. 21, 1992, EASTON US, Seiten 5759-5764, XP002059780 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ----	1-5
P,X	EP 0 754 675 A (IVOCLAR AG) 22.Januar 1997 siehe das ganze Dokument ----	1-5
P,X	DE 195 20 704 A (BASF AG) 12.Dezember 1996 siehe das ganze Dokument -----	1-5

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Anmeldenr.

PCT/EP 97/06289

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglieder der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9516007 A	15-06-95	DE 4342280 A CN 1141645 A EP 0739403 A JP 9506088 T	14-06-95 29-01-97 30-10-96 17-06-97
EP 700981 A	13-03-96	CN 1129245 A JP 8104870 A SG 38876 A US 5593617 A	21-08-96 23-04-96 17-04-97 14-01-97
WO 9522586 A	24-08-95	DE 4405316 A	24-08-95
WO 9508604 A	30-03-95	DE 4332733 A CN 1134168 A EP 0720641 A JP 9504788 T	30-03-95 23-10-96 10-07-96 13-05-97
GB 2182662 A	20-05-87	CH 673032 A DE 3635584 A JP 62115082 A	31-01-90 14-05-87 26-05-87
EP 754675 A	22-01-97	DE 19525941 A AU 6057796 A CA 2181507 A JP 9031016 A	23-01-97 23-01-97 19-01-97 04-02-97
DE 19520704 A	12-12-96	EP 0750029 A JP 9020781 A	27-12-96 21-01-97